

## MODIFIKASI MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN DENGAN *FILLER* MONTMORILLONIT UNTUK APLIKASI SEL BAHAN BAKAR

**Muhammad Nur Alam**

Program Studi Kimia Fakultas Sains  
Universitas Cokroaminoto Palopo  
Email: alam.unm@gmail.com

### ABSTRAK

Suatu membran komposit polimer organik – anorganik untuk aplikasi *Fuel Cell* telah didesain menggunakan metode inversi fasa. Biopolimer kitosan (DD = 73 %) yang diekstraksi dari limbah kulit udang telah digunakan sebagai matriks dan montmorillonit digunakan sebagai *filler*. Partikel montmorillonit dimodifikasi terlebih dahulu dengan agen pengkopling silan dengan variasi konsentrasi silan (0, 5, 10, 15) %. Sifat – sifat dari membran komposit dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA), sedangkan uji kinerja dengan pengukuran konduktivitas proton melalui metode *AC impedance* menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) pada suhu 26 °C, 60 °C, 80 °C. Konduktivitas proton dari membran mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya konsentrasi silan, namun mengalami penurunan pada konsentrasi silan 15 %, dan konduktivitas proton optimum dicapai pada konsentrasi silan sebesar 10 %. Begitu pula dengan suhu operasi yang lebih tinggi menyebabkan terjadinya peningkatan konduktivitas proton. Konduktivitas proton tertinggi diperoleh pada membran kitosan - montmorillonit termodifikasi silan 10 % yang diukur pada suhu operasi 80 °C sebesar  $2,97 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , sedangkan konduktivitas terendah diperoleh pada membran kitosan-montmorillonit tanpa modifikasi silan (0 % silan) yang diukur pada suhu 26 °C sebesar  $0,07 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ .

**Kata kunci:** *Fuel Cell*, Kitosan, Konduktivitas Proton, Membran, Montmorillonit, Silan.

### PENDAHULUAN

Salah satu sumber energi terbaru dan terbarukan pengganti bahan bakar fosil yang sedang dikembangkan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). *Fuel cell* memiliki uap air yang bersifat ramah lingkungan. Salah satu komponen penting dalam *fuel cell* adalah membran polielektrolit. Saat ini, membran yang banyak digunakan adalah membran polielektrolit komersial nafion yang terbuat dari fluoro polimer

kelebihan sebagai energi alternatif yang ramah lingkungan dan memiliki efisiensi yang tinggi, karena sumber bahan bakarnya berupa gas  $\text{H}_2$  dan produk samping berupa (Barbora,dkk, 2010). Namun nafion memiliki beberapa kekurangan, diantaranya adalah konduktivitas protonnya menurun pada temperatur tinggi (>80 °C), permeabilitas metanol tinggi, dan biaya produksi yang mahal (Jiang, dkk, 2007).

Oleh karena itu, perlu didesain membran alternatif yang memiliki kinerja tinggi dan berbahan baku murah.

Membran komposit organik anorganik yang berasal dari bahan alam merupakan pilihan yang tepat. Kitosan sebagai salah satu biopolimer alam yang memiliki sifat hidrofilik, konduktif, *biocompatible*, *biodegradable*, dan berbahan dasar murah, sangat berpotensi dijadikan sebagai matriks pembentuk membran. Namun dalam keadaan aktualnya, kitosan memiliki konduktivitas yang rendah karena atom hidrogennya terikat kuat pada monomernya sehingga tidak dapat diimobilisasi di bawah pengaruh medan listrik (Mohamed, dkk, 1995). Oleh karena itu, perlu dilakukan perpaduan dengan material lain yang berfungsi sebagai *filler* dan meningkatkan konduktivitasnya.

Saat ini, banyak peneliti yang memanfaatkan material anorganik sebagai *filler* seperti  $\text{SiO}_2$ , zeolit, abu layang, dan lain-lain. Selain material tersebut, lempung jenis montmorillonit juga berpotensi untuk digunakan sebagai *filler*. Gosalawit *et al*, 2008 melaporkan bahwa penambahan 1 % montmorillonit mampu meningkatkan konduktivitas proton hingga 0,109 S/cm, nilai ini lebih baik dari nafion. Namun menurut Olad, 2011 bahwa interaksi

montmorillonit dengan material polimer organik bersifat lemah. Wang *et al*, 2010 dan Wu *et al*, 2007 melaporkan modifikasi permukaan zeolit dengan agen pengkopling silan, dan terbukti mampu meningkatkan interaksi serta kinerja membran kitosan-zeolit pada *fuel cell*. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan digunakan agen pengkopling silan jenis 3 - glikidoksi propil trimetoksi silan sebagai *modifier* montmorillonit untuk membentuk membran komposit kitosan-montmorillonit yang diharapkan memiliki kinerja yang baik pada *fuel cell*.

## METODE PENELITIAN

### Ekstraksi Kitosan

Tahap pertama yaitu proses deproteinasi. Serbuk kulit udang ukuran 100 mesh sebanyak 200 g dilarutkan dalam NaOH 3.5%, lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65 °C. Endapan yang terbentuk disaring, lalu dicuci dengan aquades sampai pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C (Rahmatulloh, 2013).

Tahap kedua yaitu proses demineralisasi. Serbuk yang dihasilkan dari tahap deproteinasi dicampur dengan larutan HCl 1 N, kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Endapannya dipisahkan dan dicuci dengan aqua demineralisasi hingga

pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100 °C. Serbuk yang diperoleh dianalisa dengan FTIR (Rahmatulloh, 2013).

Tahap terakhir yaitu proses deasetilasi kitin menjadi kitosan. Kitin yang dihasilkan dari proses demineralisasi dicampur dengan larutan NaOH 50 %, diaduk dengan *magnetic stirrer* dan dipanaskan selama 4 jam pada suhu 120 °C. Endapan yang dihasilkan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 4 jam. Endapan akhir yang dihasilkan dianalisa dengan FTIR (Rahmatulloh, 2013).

#### **Modifikasi Filler Montmorillonit**

Serbuk montmorillonit sebanyak 2 g dan 3-glikidoksitrimetoksi silan pada berbagai variasi (0%, 5%, 10%, 15%) sebanyak 0,2 g dilarutkan ke dalam 20 ml Dimetil Formamida (DMF) pada suhu kamar, lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 6 jam. Larutan dipanaskan di dalam oven vakum pada suhu 60 °C selama 24 jam, lalu dipanaskan pada suhu 100 °C selama 1 jam dan suhu 120 °C selama 2 jam. Serbuk yang diperoleh direndam dalam larutan HCl 1 M dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 24 jam. Serbuk akhir yang dihasilkan dianalisa dengan FTIR (Lin, 2010).

#### **Pembuatan Membran Komposit**

Sebanyak 1,5 g serbuk kering kitosan dan montmorillonit (MMT) termodifikasi sebesar 2 % wt MMT/kitosan, masing-masing dilarutkan dalam larutan asam asetat 2 % dengan massa 75 g. Kedua larutan tersebut dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 80 °C selama 30 menit, kemudian diultrasonik selama 2 x 30 menit. Setelah degasifikasi, campuran diletakkan dalam pelat kaca yang rata dan bersih, dan dikeringkan pada suhu kamar selama 48 jam untuk mendapatkan membran kering. Membran direndam dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M untuk proses ikat silang. Selanjutnya membran dicuci dengan aquades hingga netral, dan dikeringkan pada suhu kamar selama 24 jam (Wang *et al*, 2010). Selanjutnya membran dikarakterisasi dengan FTIR dan TGA, dan uji kinerja dengan pengukuran konduktivitas proton pada suhu 26, 60, dan 80°C.

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

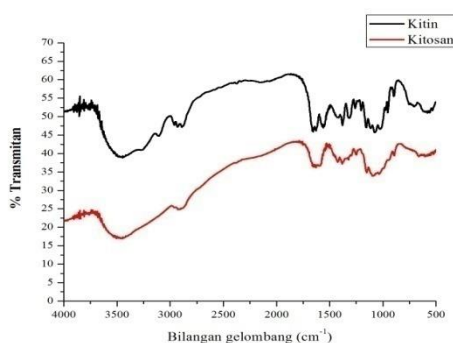
#### **Ekstraksi Kitosan**

Pada tahap deproteinasi, terjadi pelepasan ikatan - ikatan antara protein seperti asam amino yang berikatan kovalen dengan kitin membentuk Na- proteinat yang dapat larut (Santiago, 2011). Hasil yang diperoleh berupa serbuk berwarna coklat muda dengan

bobot 52,46 g. Hasil ini menunjukkan bahwa kadar protein pada serbuk udang cukup tinggi.

Pada proses selanjutnya yaitu proses demineralisasi, mineral berupa senyawa kalsium yang terdapat pada serbuk kulit udang bereaksi dengan asam klorida yang larut dalam air. Hilangnya mineral ditandai dengan terbentuknya gas  $\text{CO}_2$  yang berupa gelembung pada saat asam klorida ditambahkan (Santiago, 2011). Hasil dari proses demineralisasi berupa serbuk kuning kecokelatan dengan bobot sebesar 27,23 g. Serbuk inilah yang disebut kitin.

Transformasi kitin menjadi kitosan dicapai melalui proses deasetilasi. Pada proses ini, gugus asetil pada kitin tersubstitusi menjadi gugus amina pada kitosan dengan penambahan NaOH pekat (Park *et al*, 2009).



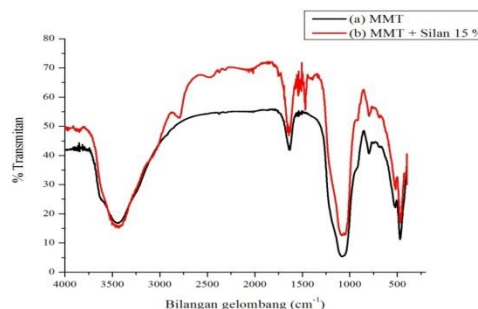
**Gambar 1.** Spektra FTIR Kitin dan Kitosan

Terjadinya transformasi kitin menjadi kitosan dikonfirmasi oleh spektra FTIR dari kitin dan kitosan pada Gambar 1. Pada

spektra kitosan, muncul puncak serapan baru pada daerah  $1589,23 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi *bending* N-H dari  $\text{NH}_2$  yang merupakan karakter khas dari kitosan. Hal ini semakin diperkuat dengan tidak tampaknya vibrasi *stretching*  $\text{C=O}$  yang sebelumnya muncul pada spektra kitin pada daerah  $1639,38 \text{ cm}^{-1}$ . Kitosan yang diperoleh pada penelitian ini memiliki derajat deasetilasi sebesar 73 % yang menunjukkan bahwa kualitas kitosan tergolong baik sebagai material pembentuk membran ( $> 70\%$ ).

### Modifikasi *Filler* Montmorillonit dengan Agen Pengkopling Silan

Keberhasilan dari proses modifikasi montmorillonit dikonfirmasi oleh spektra FTIR montmorillonit sebelum dan sesudah modifikasi (Gambar 2).



**Gambar 2.** Spektra FTIR MMT (a), MMT+Silan 15 % (b)

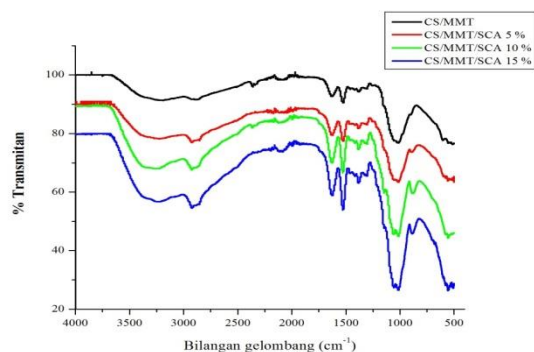
Berdasarkan spektra FTIR tersebut, keberhasilan modifikasi montmorillonit dibuktikan oleh munculnya puncak serapan

baru pada spektra MMT termodifikasi silan 15 % di sekitar daerah 2796,59  $\text{cm}^{-1}$ , 1467,73  $\text{cm}^{-1}$ , 1390,58  $\text{cm}^{-1}$ , masing-masing menunjukkan vibrasi *stretching*  $-\text{CH}_2$  atau  $\text{CH}_3$ , vibrasi *bending*  $\text{CH}_2$  yang berasal dari gugus organik silan (gugus epoksi). Terbentuknya ikatan siloksan ( $\text{Si-O-Si}$ ) antara gugus silanol dari silan dan substrat montmorillonit dikonfirmasi dengan terjadinya peningkatan intensitas puncak serapan vibrasi  $\text{Si-O}$  pada daerah 1080,06  $\text{cm}^{-1}$  dan munculnya serapan baru dengan intensitas yang lemah pada daerah 918,05  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi  $\text{Si-O}$  (Park *et al*, 2009).

### Pembentukan Membran Komposit

Membran komposit organik anorganik yang dihasilkan berupa lembaran/film tipis yang bersifat plastis. Terbentuknya interaksi antara matriks kitosan dengan *filler* montmorillonit termodifikasi silan dikonfirmasi oleh spektra FTIR masing-masing membran komposit pada Gambar 3. Pengaruh modifikasi dengan silan secara jelas ditunjukkan dengan terjadinya pergeseran dan penurunan intensitas pada spektra khas kitosan pada daerah sekitar 3192,30, 2894,69, 1629,42, dan 1523,25  $\text{cm}^{-1}$ , yang masing-masing menunjukkan adanya vibrasi *stretching*  $-\text{OH}$ , *stretching*  $-\text{CH}_2$ , amida I, dan amida II. Hal ini membuktikan

bahwa telah terjadi interaksi antara gugus kitosan dengan gugus epoksi dari silan (Wang *et al*, 2010). Adapun puncak karakteristik dari montmorillonit ditunjukkan pada daerah 1016,20  $\text{cm}^{-1}$  dan 1380,90  $\text{cm}^{-1}$ , yang masing-masing mengindikasikan adanya vibrasi *stretching*  $\text{Si-O}$  dan  $\text{Al-O}$ .



**Gambar 3.** Spektra FTIR Membran Komposit

Munculnya puncak serapan baru dari spektra membran dengan modifikasi silan pada daerah antara 880 – 890  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ikatan  $\text{Si-O-Si}$  mengindikasikan bahwa telah terjadi interaksi antara gugus silanol dari silan ( $\text{Si-OH}$ ) dengan substrat montmorillonit melalui ikatan siloksan (Gosalawit *et al*, 2008).

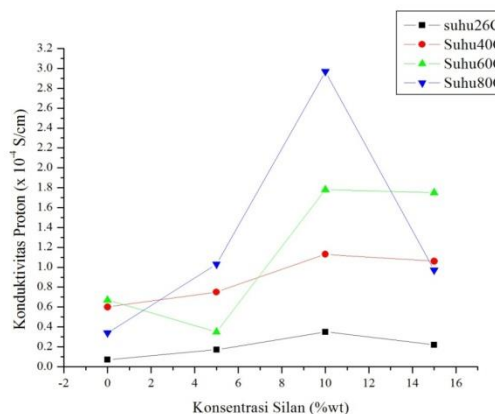
### Konduktivitas Proton

Pengukuran konduktivitas proton bertujuan untuk mengetahui seberapa besar membran dapat menghantarkan proton dari anoda ke katoda pada sistem *fuel cell*. Gambar 4 menunjukkan pengaruh

konsentrasi silan terhadap nilai konduktivitas proton dari semua jenis membran pada suhu operasi 26 °C, 60 °C, dan 80 °C. Kurva tersebut menunjukkan bahwa konduktivitas proton dari semua membran meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi silan pada semua temperatur. Konduktivitas optimum dicapai pada konsentrasi silan 10 % yang menunjukkan bahwa penambahan silan pada konsentrasi tersebut sangat sesuai untuk mengikat kuat gugus amina kitosan dan membentuk jaringan polisiloksan dengan montmorillonit, yang keduanya dapat menjamin konduksi proton melewati membran melalui mekanisme *vehicle* dan *proton hopping* (Rahmatulloh, 2013).

Selain konsentrasi silan, kurva juga menunjukkan pengaruh suhu yang meningkatkan konduktivitas proton. Secara umum, semua membran mengalami peningkatan konduktivitas hingga suhu 60 °C dan menurun pada suhu 80°C, kecuali membran dengan silan 10 % yang terus meningkat hingga suhu 80 °C dengan nilai sebesar  $2,97 \times 10^{-4}$  S/cm. Kemampuan membran dengan silan 10 % bertahan pada suhu 80 °C dan menunjukkan kinerja yang baik disebabkan karena membran tersebut memiliki kestabilan termal yang lebih baik dibandingkan dengan membran yang lain.

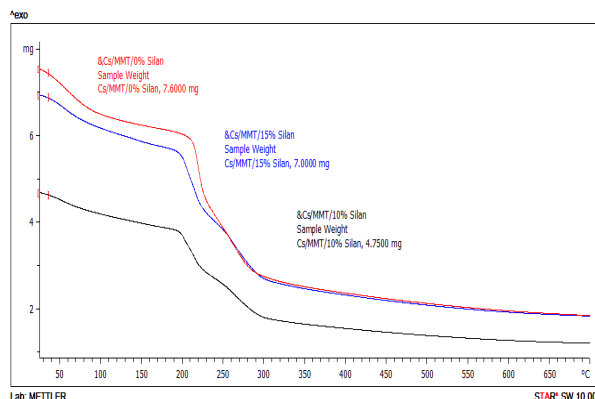
Fakta ini dibuktikan oleh hasil analisis TGA dari 3 jenis membran pada Gambar 5.



**Gambar 4.** Konsentrasi Silan (% wt) vs Konduktivitas proton pada berbagai temperatur.

Dari gambar tersebut, ditunjukkan bahwa semua membran mengalami 3 tahap dekomposisi termal yaitu antara 40-90 °C terjadi penguapan air, kemudian antara suhu 197-227 °C terjadi degradasi ikatan antara kitosan dan silan untuk membran dengan modifikasi silan, sedangkan pada membran tanpa silan terjadi degradasi ikatan hidrogen antara kitosan dan montmorillonit (Tohidian *et al*, 2013). Tahap akhir pada 241-300 °C terjadi dekomposisi sisa gugus organik yang berasal dari senyawa silan dan degradasi rantai kitosan (Wang *et al*, 2010., Shih *et al*, 2007) . Berdasarkan persentase *weight loss* dari ketiga membran, membran dengan silan 10 % memiliki persentase *weight loss* terendah sebesar 70,64 %, yang mengindikasikan bahwa membran dengan

silan 10 % memiliki kestabilan termal yang paling baik.



**Gambar 5.** Termogram data massa membran komposit CS-MMT dan CS-MMT-Silan 10 % dan 15 %

## KESIMPULAN

Membran komposit kitosan atau montmorillonit telah berhasil dibuat dengan modifikasi agen pengkopling silan. secara umum konduktivitas proton dari membran mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya konsentrasi silan dan suhu operasi, dengan konduktivitas tertinggi sebesar  $2,97 \times 10^{-4}$  S/cm yang dicapai pada konsentrasi silan 10 % pada suhu 80°C. pada membran dengan modifikasi silan 10 %. Meskipun nilai ini masih dibawah konduktivitas membran nafion, namun dapat diaplikasikan pada *fuel cell* karena suhu operasi minimal dari *fuel cell* adalah 40 °C.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih yang sebesar-besarnya saya ucapkan kepada Bapak Lukman Atmaja, Muh. Purwanto, Dian Permana, Ratih, Endang, dan rekan-rekan tim riset yang lain di Laboratorium Kimia Material dan Energi ITS yang sudah banyak berkontribusi pada penelitian ini. Terima kasih juga kepada Bapak Lutfi dari Laboratorium Energi ITS yang telah banyak membantu dalam proses karakterisasi, serta kepada Dirjen Dikti yang telah memberikan bantuan biaya pada penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- Barbora, Lepakshi, Singh, Rupesh, Shroti, Nivedita, Verma, Anil, *Materials Chemistry and Physics* 122, 211-216 (2010).
- Z. Jiang., H. Wu., B. Zheng., X. Zheng., J. Wang., W. Yuan, *Jurnal of Power Sources* 173, 842-852 (2007).
- N. S. Mohamed, R. Subban, A. K. Arof. *Journal of Power Source* 56, 153–156 (1995).
- R. Goslawit. C. Suwabun, S. Sergey, P. Suzana, Nunes. *Journal of Membrane Science* 323, 337–346 (2008).
- A. Olad. *Intech Open Science*, ISBN : 9, 978-953 (2011).

- Y. Wang, Z. Jiang, H. Li, D. Yang. *Chemical Engineering and Processing* 49, 278-285 (2010).
- H. Wu, B. Zheng, X. Zheng, J. Wang, W. Yuan, Z. Jiang. *Journal of Power Sources* 173, 842–852 (2007).
- A. Rahmatulloh. “Pengaruh Konsentrasi Silan pada Membran kitosan-abu layang termodifikasi pada aplikasi PEMFC”. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 2013.
- H. Lin, Z. Chengji, M. Wenjia, L. Hongtao, Y. Zheng, N. Hui. *Journal of Power Sources* 195, 762–768 (2010).
- E. Santiago. “Characterization and Properties of Chitosan”. Brazil : Universidade Federal de Viçosa”. Departamento de Química, Viçosa. 2011.
- S. J. Park, B. J. Kim, D. I. Seo, K. Y. Rhee, Y. Yeol. *Materials Science and Engineering A* 526, 74-78 (2009).
- M. Tohidian, S. Ghaffarian, R. S. Emadodin, Shakeri, E. Dashtimoghadam, M. Mahdi, S. Hasani. *Journal Solid State Electrochem* 17, 2123–2137 (2013).
- W. C. Shih, S. L. C. Hsu, C. L. Hsu. *Journal of Power Sources* 168, 172–177 (2007).